

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Recherches sur l'éther glycolique et sur les oxydes d'éthylène von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 118). Verfasser hat in seiner calorischen Bombe die Verbrennungswärme des Aethylenoxyds im Gaszustand bestimmt und auf constanten Druck reducirt = 308.4 Cal. gefunden. Diese Zahl ist um 32.8 Cal. grösser als die Verbrennungswärme des isomeren Aldehyds. Der Unterschied in der Constitution bedingt also einen bedeutend geringeren Energiegehalt in dem Aldehyd als in dem Aethylenoxyd, womit vermutlich im Zusammenhang steht, dass bei manchen Reaktionen, so z. B. bei der Oxydation des Aethylens, Aldehyd entsteht, während man das isomere Aethylenoxyd erwarten sollte. Berthelot glaubt auch beobachtet zu haben, dass sich das Aethylenoxyd beim Erhitzen auf Rothgluth zuerst in Aldehyd verwandelt, ehe es sich, wie die letztere Verbindung, in CH_4 und CO zerlegt. — Aus der Verbrennungswärme des Aethylenoxyds leitet Verfasser die Energiedifferenz für mehrere andere Vorgänge ab und stellt damit Vergleichungen an. Dabei werden noch folgende neu bestimmte Daten benutzt:

Verdampfungswärme des Aethylenoxyds = 6.1 Cal.

Lösungswärme des Aethylenoxyds

bei 13° in 160 Theilen Wasser . . . = 1.5 -

Lösungswärme des Glycols

bei 19° in 90 Theilen Wasser . . . = 1.73 -

Horstmann.

Sur l'éther chlorhydrique du glycol von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 185). Als Fortsetzung der vorstehend referirten Untersuchung hat Verfasser die Wärmeentwicklung bei der Bildung von Glycolchlorhydrin durch Addition von Aethylenoxyd und Chlorwasserstoff gemessen. Er fand ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ gasförmig, HCl gasförmig) + 36.0 Cal. bei 21° . Die Bildung scheint auch in verdünnter, wässriger Lösung vor sich zu gehen, wenngleich langsam. Bei einer Verdünnung von 2 Litern auf ein Molekulargewicht zeigte der Gang des Thermometers nach einer halben Stunde die Beendigung der Reaktion an und es waren dann 13.4 Cal. abgegeben; bei einer 10 mal grösseren Verdünnung 12.4 Cal. Diese Zahlen können auf Genaugkeit keinen grossen Anspruch machen.

Verfasser hat sie jedoch durch Zersetzung der Lösung mit Kalihydrat und durch Vergleich der Lösungswärmen der Verbindung und ihrer Bestandtheile mit der Bildungswärme des trockenen Chlorhydrins controlirt und bestätigt. — Essigsäure scheint in wässriger Lösung mit Aethylenoxyd sich nicht zu verbinden, da man keinerlei Wärme-wirkung beobachtet. Ebenso zeigt das Thermometer keine Wechsel-wirkung zwischen Chlorwasserstoff und Glycol in verdünnter Lösung. Freilich berechnet sich die Wärmeentwicklung für die Bildung des Chlorhydrins unter diesen Umständen nur gleich —0.6 Cal. — Unter den vom Verfasser berechneten Werthen mögen hervorgehoben werden:

Bildung des Chlorhydrins aus Aethylen und unterchloriger Säure (C_2H_4 , $HClO$ aq) + 66.9 Cal.,

und Bildung des Glycols aus Aethylen und Wasserstoffsperoxyd (C_2H_4 , H_2O_2 aq) + 105.1 Cal., in beiden Fällen sehr beträchtliche Wärmemengen.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Explosionsstoffe von Sarrau und Vieille (*Compt. rend.* 98, 213). Die Verfasser zeigen an, dass sie demnächst Einiges über den Gegenstand veröffentlichen werden. (S. weiter unten.)

Horstmann.

Ueber die Grenze des tropfbar flüssigen Zustandes von J. B. Hannay (*Proceed. Royal soc.* 31, 520). Die Versuche, welche der Verfasser mit Aethylalkohol, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Vierfachchlorkohlenstoff angestellt hat, ergaben übereinstimmend, dass jenseits der kritischen Temperatur tropfbar flüssiger Zustand nicht mehr existire; denn die Beobachtungen zeigten, dass, sobald die Flüssigkeit unter irgend einem Drucke die kritische Temperatur erreicht hat, der Meniscus verschwindet und die Flüssigkeit in das überstehende Gas frei diffundirt. Bei Temperaturen über dem kritischen Punkte ist keine Eigenschaft des flüssigen Zustandes erkennbar. (Siehe dagegen Ramsay, *diese Berichte* XIV, 1101.) Die Ergebnisse dieser Versuche veranlassen den Verfasser, den dampfförmigen Zustand als besonderen, genau begrenzten Aggregatzustand anzusehen. Sonach existirt der gasförmige Zustand von den höchsten Temperaturen bis herab zum kritischen Punkte, und ist nur von Temperatur oder molekularer Geschwindigkeit bedingt; der dampfförmige Zustand wird nach oben begrenzt durch den kritischen Punkt, nach unten durch den absoluten Nullpunkt und ist bedingt durch die Länge der mittleren freien Bahn; denn durch Verkürzung dieser wird der Zustand geändert.

Schertel.

Ueber die Zusammendrückbarkeit der Kohlensäure und der Luft unter schwachem Druck und bei höherer Temperatur von E. H. Amagat (*Compt. rend.* 93, 306). Um der grossen Fehlerquelle,

welche die Quecksilberdämpfe bei der Bestimmung der Zusammendrückbarkeit der Gase bei höherer Temperatur bilden, zu entgehen hat Verfasser in einem Apparat, in welchem nur das Gas erhitzt wurde, das Quecksilber aber Zimmertemperatur behielt, Luft und Koblensäure bei 50° , 100° , 200° und 300° bis zu 8 Atmosphären comprimirt und gefunden, dass bei der Luft die Volumenänderung völlig dem Mariotte'schen Gesetze gemäss erfolgt, bei der Kohlensäure jedoch schon innerhalb dieser Grenzen merkliche Abweichungen beobachtet werden. Die vom Verfasser gefundenen Zahlen sind folgende:

Anfänglicher Druck	Werth von $\frac{p \cdot v}{p' \cdot v'} (v = 2v')$			
	bei 50°	100°	200°	300°
0.725	1.0037	1.0021	1.0009	1.0003
1.440	1.0075	1.0048	1.0025	1.0015
2.850	1.0145	1.0087	1.0040	1.0020

Pinner.

Ueber die Absorption von Gasen durch feste Körper von J. B. Hannay (*Chem. News* 44, 3). Bei einer Temperatur von 200° C. absorbierte Glas Sauerstoff und Kohlensäure, welche unter einem Drucke von 200 Atmosphären standen, in ansehnlichen Mengen. Erkaltete das Glas unter Druck, so blieben die Gase gebunden, wurde die Temperatur rasch bis zum Erweichen des Glases gesteigert, so wurde dieses durch die plötzliche Entbindung des Gases zu Schaum aufgetrieben; geschah das Erwärmen langsam und wurde die Temperatur auf 300° C. erhalten, so entwichen die Gase, ohne dass der Vorgang sichtbar wurde.

Schertel.

Ergebnisse einer neuen Berechnung der Atomgewichte von Frank Wigglesworth Clarke (*Philos. Magazin* 12, 101). Verfasser hat eine neue Berechnung der Atomgewichte aller hinreichend untersuchten Grundstoffe (66) durchgeführt, indem er alle Reihen gleichartiger Bestimmungen von den frühesten Arbeiten von Berzelius bis zur Gegenwart auf eine gemeinsame Grundlage stellte, den wahrscheinlichen Irrthum jeder Versuchsreihe berechnete, die Resultate zu Mittelwerthen verband und daraus die Atomgewichte ableitete. Auf diese Weise suchte er Werthe zu gewinnen, welche das Mittel aller vertrauenswürdigen Bestimmungen darstellen. Vorliegende Mittheilung enthält nur die Resultate der Berechnungen, deren Methoden und Ausführung einer selbständigen Schrift vorbehalten bleiben. Am Schlusse spricht der Verfasser aus, dass die Erwägungen Mallet's (*diese Berichte* XIV, 706) auch ihn bestimmen, die Prout'sche Hypothese als höchst wahrscheinlich begründet anzusehen.

Schertel.

Chemische Wirkung im magnetischen Felde von Ira Remsen (*Amer. chem. Journ.* III, No. 3 Sonderabdruck). Wenn man ein flaches, eisernes Gefäss, welches durch Behandlung mit Kalilauge, Salzsäure und Wasser sorgfältig gereinigt ist, um die metallische Oberfläche bloszulegen, auf die Pole eines Stahl- oder elektrischen Magneten stellt und mit Kupfersulfatlösung füllt, so scheidet sich das Kupfer rings um die Pole in Wülsten ab, während andere Wülste rechtwinklig zur Verbindungsline der beiden Pole und in der Richtung der Linien auftreten, welche die äquipotentiellen Oberflächen bezeichnen.

Die Umrisse der Pole treten stets scharf begrenzt hervor, insofern an diesen Stellen ein mehr oder minder breiter Streifen des Eisens vom Kupfer frei geblieben ist.

Berührt nur ein Pol die Platte, so zeigt sich die Berührungsstelle von concentrischen Linien umgeben. — Die Fläche senkrecht über dem oder den Polen ist von einer sehr gleichmässigen Kupferschicht bedeckt. Die Erscheinungen treten nach $\frac{1}{2}$ —2 Minuten ein.

Gabriel.

Die Farben von Lösungen der Metalle der Eisen-Kupfergruppe und ihre Beziehungen zu einander von Th. Bayley (*Chem. soc.* 1881, I, 362). Der Verfasser zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse: Die Farbeneffekte einer Nickellösung können durch Mischungen von Eisen- und Kupferlösung, nach verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzt, hervorgerufen werden. Eine farblose, undurchsichtige Lösung, ähnlich der diese *Berichte* XIV, 247 beschriebenen Mischung von Eisen-, Kupfer- und Kobaltslösung, erhält man auch aus Nickel, Kupfer und Cobalt. Solche Lösungen lassen in genügender Dicke kein Licht durch; das durch weniger dicke Schichten gedrungene weisse Licht ist aus 2 complementären Strahlenbündeln zusammengesetzt, deren Mitten im Gelb und Indigo liegen. Unter gewissen Umständen bildet das Nickel gelbe, das Kupfer rothe, das Cobalt orangegelbe Lösungen.

Schotten.

Untersuchungen über die Ueberchlorsäure von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 240). Ueber Darstellung und chemische Eigenschaften der Ueberchlorsäure macht Verfasser Angaben, die im Ganzen mit den älteren Beobachtungen übereinstimmen und sie ergänzen. Es gelang ihm, die wasserfreie Säure ClO_4H krystallisiert zu erhalten. Dieselbe schmilzt, wahrscheinlich noch nicht ganz rein, bei ca. 15° . Calorimetrisch wurde bestimmt: die Lösungswärmen (bei 19°):

$(\text{ClO}_4\text{H}$ krystallinisch, aq) + 20.3; $(\text{ClO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ krystallinisch, aq) + 7.7; $(\text{ClO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ flüssig, aq) + 5.3 Cal. und die Neutralisationswärmen:

$(\text{ClO}_4\text{H}$ aq, NaOH aq) + 14.25; $(\text{ClO}_4\text{H}$ aq, $\frac{1}{2}\text{BaOH}$ aq) + 14.47; $(\text{ClO}_4\text{H}$ aq, NH_3 aq) + 12.90 Cal.

Ein Ueberschuss der Base bringt keine merkliche Wärmewirkung mehr hervor. Ferner (ClO_4NH_4 , aq) — 6.36. Die Lösungswärme der anderen Salze ist schon früher bestimmt. — Bei der Diskussion dieser Zahlen hebt Berthelot besonders den sehr grossen Werth der Lösungswärme der wasserfreien Säure hervor, der beträchtlich grösser ist als in irgend einem analogen Falle. Die Wärmemenge wird grösstenteils bei der Bindung der ersten Moleküle H_2O entwickelt und Berthelot vermutet, dass die Entstehung einer mehrbasischen Säure angedeutet sei, wie es bei der Ueberjodsäure wahrscheinlich gemacht ist. In den Neutralisationswärmen ist jedoch keine Bestätigung dieser Ansicht zu finden (vgl. J. Thomsen, *diese Berichte VI, 2*). — Der grosse Energieverlust bei der Vereinigung der Ueberchlorsäure mit Wasser steht ohne Zweifel in Zusammenhang mit dem grossen Unterschied in den Eigenschaften der wasserfreien Säure und deren Lösung. Berthelot weist darauf hin, dass die Säure in Lösung durch kein bekanntes Reduktionsmittel angegriffen wird, während sie sich wasserfrei äusserst leicht, sogar explosiv, von selbst zersetzt und stark oxydiren wirkt, wie im einzelnen besprochen wird. Es beträgt die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von ClO_4H (bei deren Berechnung die in einer anderen Arbeit bestimmte Bildungswärme des Kaliumperchlorates [siehe unten] benutzt ist):

wasserfrei	in verdünnter Lösung	wenn gebildet wird
+ 14.9 Cal.	— 4.9 Cal.	Chlor, Sauerstoff und Wasser
+ 2.9 -	0 -	Chlorwasserstoff und Sauerstoff.

Die Zersetzung von KClO_4 in KCl und O_2 würde Wärmeaufnahme (— 7.5 Cal.) erfordern, während die Zersetzung der Chlorate unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Die Umwandlung von KClO_4 in Chlorat und Chlorkalium würde 15.7 Cal. entbinden. Alle diese Unterschiede stehen im Zusammenhang mit der grösseren Stabilität des Perchlorats gegenüber dem Chlorat. — Das Ammonium-perchlorat zersetzt sich beim Erhitzen in die Elemente und Wasser, wobei 38.3 Cal. frei werden.

Horstmann.

Bildungswärme von Explosivstoffen von Sarrau und Vieille (*Compt. rend.* 98, 269). Die Verfasser geben folgende Zahlenwerthe für die Wärmeentwicklung bei der Bildung aus den Elementen von einem Formelgewicht folgender Explosivstoffe:

Nitroglycerin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}_3$	= 227 g	94.0 Cal.
Nitromannit $\text{C}_6\text{H}_8(\text{NO}_2)_3\text{O}_6$	= 452 -	161.5 -
Schiessbaumwolle $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_{11}\text{O}_{43}$	= 1143 -	639.5 -
Kaliumpikrat $\text{C}_6\text{H}_2\text{K}(\text{NO}_2)_3\text{O}$	= 267 -	117.5 -
Ammoniumpikrat $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_4)(\text{NO}_2)_3\text{O}$	= 246 -	80.1 -
Ammoniumnitrat NO_3NH_4	= 80 -	89.0 -

Horstmann.

Oxycyanäure von Blei, Cadmium und Quecksilber von Joannis (*Compt. rend.* 93, 271). Basische Cyanäure wurden dargestellt und auf ihre Bildungswärme untersucht. Horstmann.

Die Verbrennungswärme des Heptans und Hexahydrotoluols von W. Louguinine (*Compt. rend.* 93, 274). Der erste der verbrannten Kohlenwasserstoffe stammt aus amerikanischem, der zweite aus kauasischem Petroleum. Beide sind für den Verfasser von Beilstein dargestellt, gereinigt und analysirt worden. Es fand sich für Heptan C₇H₁₆ Sdpkt. 98.5—99.5 flüssig 1137.4 Cal. Hexahydrotoluol C₇H₁₄ - 101—102 - 1095.0 -

Horstmann.

Bildungswärme des Kaliumperchlorates von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 93, 289). Kaliumperchlorat wurde mit Kalium- oder Ammoniumperchlorat gemischt und verbrannt. Da für letztere Verbindungen die Bildungswärme bekannt war (siehe oben), so ergab sich diejenige des Perchlorates, allerdings aus der Differenz sehr grosser Zahlen. Man fand im Mittel (KCl, O₄) + 7.5, welche Zahl in der oben referirten Arbeit über die Ueberchlorsäure bereits benutzt und diskutirt ist.

Horstmann.

Specifische Wärme und Verdünnungswärme der Ueberchlorsäure von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 291). Zahlenangaben über diesen Gegenstand. Horstmann.

Ueber die Dampfspannung der Flüssigkeitsgemische von D. Konowalow (*Ann. Phys. Ch.* N. F. 14, 34). Da die behandelte Frage für die Praxis des chemischen Laboratoriums von grösster Wichtigkeit ist, so möge auf die Resultate der Arbeit hingewiesen sein. Verfasser hat für Mischungen mit wechselndem Prozentgehalt der vier ersten homologen Alkohole und Fettsäuren mit Wasser bei mehreren Temperaturen die Dampfspannung gemessen und findet, dass nach dem Verhalten dieser Mischungen 3 Fälle unterschieden werden können. Die Dampfspannung der Mischung kann erstens bei jeder Zusammensetzung zwischen den Dampfspannungen der beiden Bestandtheile bei gleicher Temperatur liegen, indem sie sich dem arithmetischen Mittel mehr oder weniger nähert (Methyl- und Aethylalkohol, Essigsäure und Propionsäure). Bei der Destillation solcher Gemische muss sich die Zusammensetzung und der Siedepunkt fortwährend ändern, und das Endresultat wiederholter Destillation ist stets, dass die eine Flüssigkeit mit höherer Spannung in den Destillaten, die andere mit kleinerer Spannung in den Rückständen sich ansammelt. — Zweitens kann die Dampfspannung des Gemisches grösser sein, als die Spannung eines jeden Bestandtheils bei derselben Temperatur. Sie erreicht dann bei gewissen Mischungsverhältnissen ein Maximum und das ganze Verhalten wird dem

ähnlich, was man für nicht mischbare Flüssigkeiten beobachtet, wo für jedes Mischungsverhältniss die Spannung gleich ist der Summe der Spannungen der Bestandtheile. (Propylalkohol und Buttersäure. Der Butylalkohol ist nicht mehr in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar.) Solche Gemische geben bei wiederholter Destillation ein Destillat, welches bei konstanter Temperatur unverändert siedet und die Zusammensetzung des Gemisches mit grösster Spannung (niedrigstem Siedepunkt) besitzt. In dem Rückstand häuft sich je nach der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung der eine oder der andere der beiden Bestandtheile an. Bei einem Versuch mit Buttersäure z. B. begann bei einem Säuregehalt von 17 pCt. das Sieden bei 99.8° ; im Destillat waren anfangs 20 später 14 pCt. Säure enthalten und als die Siedetemperatur auf 100° gestiegen, bestand der Rückstand aus fast reinem Wasser, trotzdem die Buttersäure bei 163° siedet. Das unverändert siedende Destillat enthielt 25 pCt. Säure und destillierte bei 99.5° unter gewöhnlichem Druck. Bei einem Säuregehalt von 40 pCt stieg die Temperatur von 99.6 auf 163° und der Rückstand war reine Buttersäure. — Der dritte Fall zeigte sich allein bei der Ameisensäure. Die Spannung der Mischung geht hier unter die Spannung eines jeden Bestandtheiles herunter und erreicht bei einem gewissen Mischungsverhältniss ein Minimum. Die Mischung, welche dieses Spannkraftsminimum zeigt, muss ebenfalls, wie bei dem Maximum, mit unveränderter Zusammensetzung bei konstanter Temperatur überdestilliren (Ameisensäure und Wasser bei einem Säuregehalt von 77.5 pCt. bei 107.1° nach Roscoe's Versuchen). Bei der Destillation bleibt aber im Falle des Minimums der Spannkraft die constant siedende Mischung im Rückstand, während der eine oder der andere Bestandtheil, je nach der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung, in den ersten Destillaten sich anhäuft. — Die Zusammensetzung der Mischungen, für welche die Spannkraft ein Maximum oder ein Minimum hat, ändert sich mit der Temperatur, folglich auch die Zusammensetzung der constant siedenden Mischungen. Es wird dadurch von neuem bestätigt, dass dieselben nicht eigentliche chemische Verbindungen nach festen Molekulargewichtsverhältnissen sind.

Horstmann.

Anorganische Chemie.

Darstellung von Sulfurylchlorid, ein Beitrag zur Lehre von der Katalyse, von H. Schulze (*Journ. pr. Chem.* 24, 168—183). Die weitere Untersuchung der auf S. 989 dieser Berichte mitgetheilten Reaktion zwischen Schwefligsäure und Chlor bei Gegenwart